

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-015288

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/028
G02B 5/20
G02F 1/1335
G03F 7/038

(21)Application number : 2001-195699

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : KAWAMOTO TATSUYOSHI
NAGATSUKA TOMIO(54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION FOR USE IN COLOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY
AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive composition capable of forming a color filter having satisfactory adhesion to a plastics substrate even if such low temperature treatment as not to cause deformation or yellowing to the plastics substrate is adopted when the color filter is formed on the plastics substrate and to provide a color filter formed from the composition.

SOLUTION: The radiation sensitive composition contains (A) a colorant, (B) an alkali-soluble resin, (C) a polyfunctional monomer, (D) a photopolymerization initiator and (E) a thermal polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-15288
(P2003-15288A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/028		G 0 3 F 7/028	2 H 0 2 5
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335	5 0 5 2 H 0 9 1
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-195699(P2001-195699)

(22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 河本 達慶

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 長塚 富雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラー液晶表示装置用感放射線性組成物、およびカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 プラスチック基板上にカラーフィルタを形成する際、該プラスチック基板が変形、黄変しないような低温処理を採用した場合でも、基板との十分な密着性を有するカラーフィルタを形成できる感放射線性組成物、およびそれから形成されるカラーフィルタを提供すること。

【解決手段】 感放射線性組成物は、(A) 着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性単量体、(D) 光重合開始剤および (E) 熱重合開始剤を含むことを特徴とする。カラーフィルタは該組成物から形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性単量体、(D) 光重合開始剤および (E) 熱重合開始剤を含有することを特徴とするカラー液晶表示装置用感放射線性組成物。

【請求項 2】 (E) 熱重合開始剤が、アゾ系化合物、有機過酸化化合物および過酸化水素の群から選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のカラー液晶表示装置用感放射線性組成物。

【請求項 3】 (B) アルカリ可溶性樹脂が (a) 1 個以上のカルボキシル基を有する光重合性不飽和単量体の少なくとも 1 種と (b) 重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー類、N-位置置換マレイミド類、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも 1 種との共重合体を含む請求項 1 または 2 に記載のカラー液晶表示装置用感放射線性組成物。

【請求項 4】 カラー液晶表示装置用感放射線性組成物が、プラスチック基板上にカラーフィルタを形成するためのものである、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のカラー液晶表示装置用感放射線性組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか一項に記載のカラー液晶表示装置用感放射線性組成物から形成されたカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラー液晶表示装置等に用いられるカラーフィルター、およびそれを形成するためのカラーフィルター用感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 カラー液晶表示装置は、フラットパネルディスプレイの中でもっとも広く使用されているが、近年、携帯型のパソコン、ワープロ等の OA 機器や、携帯電話等の普及に伴って、表示品質に対する要求性能がますます厳しくなっているとともにカラー液晶表示装置の軽量化や製造コストの低減の要求が高まってきている。そのため、カラーフィルタを形成するための基板として、従来使用されてきたガラスに変わり、特開 2000-10087 号公報に開示されているように、プラスチック基板を使用する試みがなされてきている。しかし、従来知られているカラー液晶表示装置用感放射線性組成物を、プラスチック基板上にカラーフィルタを形成するために使用すると、基板の変形や黄変が起こる場合があり、色再現性や製品歩留まり上の問題があった。また、プラスチック基板の変形、黄変を避けるべく、カラーフィルタ形成工程における処理温度を下げると、形成されたカラーフィルタと基板との密着性に問題が生じた。以上のように、プラスチック基板上にカラーフィルタを形成するために好適に用いられる感放射線性組成物は未だ

知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上の事情に鑑みてなされたものであり、その課題は、プラスチック基板上にカラーフィルタを形成する際、該プラスチック基板が変形、黄変しないような低温処理を採用した場合でも、基板との十分な密着性を有するカラーフィルタを形成できる感放射線性組成物、およびそれから形成されるカラーフィルタを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、前記課題は、(A) 着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、

(C) 多官能性単量体 (D) 光重合開始剤および (E) 熱重合開始剤を含有することを特徴とするカラーフィルター用感放射線性組成物、およびそれから形成されたカラーフィルタによって達成される。なお、本発明でいう「放射線」は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X 線等を含むものを意味する。

【0005】 以下に、本発明の組成物の各構成成分について詳細に説明する。

(A) 着色剤

本発明における着色剤は、色調が特に限定されるものではなく、得られるカラーフィルタの用途に応じて適宜選定され、顔料、染料あるいは天然色素の何れでもよい。カラーフィルタには高精細な発色と耐熱性が求められることから、本発明における着色剤としては、発色性が高く、かつ耐熱性の高い着色剤、特に耐熱分解性の高い着色剤が好ましく、通常、顔料、特に好ましくは有機顔料および/またはカーボンブラックが用いられる。

【0006】 前記有機顔料としては、例えば、カラーインデックス (C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行) においてピグメント (Pigment) に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス (C.I.) 番号が付されているものを挙げることができる。C.I. ピグメントイエロー 83、C.I. ピグメントイエロー 93、C.I. ピグメントイエロー 138、C.I. ピグメントイエロー 139、C.I. ピグメントイエロー 150、C.I. ピグメントイエロー 151、C.I. ピグメントイエロー 152、C.I. ピグメントイエロー 153、C.I. ピグメントイエロー 154、C.I. ピグメントイエロー 155、C.I. ピグメントイエロー 156、C.I. ピグメントイエロー 166、C.I. ピグメントイエロー 168、C.I. ピグメントイエロー 175、C.I. ピグメントイエロー 180、C.I. ピグメントイエロー 185、C.I. ピグメントイエロー 190、C.I. ピグメントイエロー 211；

【0007】 C.I. ピグメントオレンジ 36、C.I. ピグメントオレンジ 38、C.I. ピグメントオレンジ 40、C.I. ピグメントオレンジ 43、C.I. ピグメントオレンジ 46、C.I. ピグメントオレンジ 49、C.I. ピグメントオレンジ 51、C.I. ピグメントオレンジ 61、C.I. ピグメン

トオレンジ 63、C.I. ピグメントオレンジ 64、C.I. ピグメントオレンジ 71、C.I. ピグメントオレンジ 73；
C.I. ピグメントバイオレット 1、C.I. ピグメントバイオレット 19、C.I. ピグメントバイオレット 23、C.I. ピグメントバイオレット 29、C.I. ピグメントバイオレット 32、C.I. ピグメントバイオレット 36、C.I. ピグメントバイオレット 38；

【0008】C.I. ピグメントレッド 170、C.I. ピグメントレッド 171、C.I. ピグメントレッド 172、C.I. ピグメントレッド 174、C.I. ピグメントレッド 175、C.I. ピグメントレッド 176、C.I. ピグメントレッド 177、C.I. ピグメントレッド 178、C.I. ピグメントレッド 179、C.I. ピグメントレッド 180、C.I. ピグメントレッド 185、C.I. ピグメントレッド 187、C.I. ピグメントレッド 188、C.I. ピグメントレッド 190、C.I. ピグメントレッド 193、C.I. ピグメントレッド 194、C.I. ピグメントレッド 202、C.I. ピグメントレッド 206、C.I. ピグメントレッド 207、C.I. ピグメントレッド 208、C.I. ピグメントレッド 209、C.I. ピグメントレッド 215、C.I. ピグメントレッド 216、C.I. ピグメントレッド 220、C.I. ピグメントレッド 224、C.I. ピグメントレッド 226、C.I. ピグメントレッド 242、C.I. ピグメントレッド 243、C.I. ピグメントレッド 245、C.I. ピグメントレッド 254、C.I. ピグメントレッド 255、C.I. ピグメントレッド 264、C.I. ピグメントレッド 265；

【0009】C.I. ピグメントブルー 15、C.I. ピグメントブルー 15：3、C.I. ピグメントブルー 15：4、C.I. ピグメントブルー 15：6、C.I. ピグメントブルー 60；C.I. ピグメントグリーン 7、C.I. ピグメントグリーン 36、C.I. ピグメントグリーン 136、C.I. ピグメントグリーン 210；C.I. ピグメントブラウン 23、C.I. ピグメントブラウン 25；C.I. ピグメントブラック 1、C.I. ピグメントブラック 7。これらの有機顔料は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。また、前記有機顔料は、例えば、硫酸再結晶法、溶剤洗浄法や、これらの組み合わせ等により精製して使用することができる。

【0010】また、無機顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げることができる。これらの無機顔料は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。本発明におけるカラー液晶表示装置用感放射線性組成物が画素を形成するために用いられる場合には、好ましくは、着色剤として 1 種以上の有機顔料が使用され、またブラックマトリックスを形成するために用いられる場合には、好ましくは、着色剤として 2 種以上の有機顔料お

よび／またはカーボンブラックが使用される。

【0011】本発明においては、前記各顔料は、所望により、その粒子表面をポリマーで改質して使用することができる。顔料の粒子表面を改質するポリマーとしては、例えば、特開平 8-259876 号公報等に記載されたポリマーや、市販の各種の顔料分散用のポリマーまたはオリゴマー等を挙げることができる。また、本発明における着色剤は、所望により、分散剤と共に使用することができる。このような分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコン系、フッ素系等の界面活性剤を挙げることができる。前記界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレン n-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3 級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子（株）製）、Disperbyk（ビックケミー・ジャパン（株）製）、ソルスパース（ゼネカ（株）製）、EFKA（エフカケミカルズ（株）製）、アジスパー（味の素（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の使用量は、着色剤 100 重量部に対して、通常、50 重量部以下、好ましくは 30 重量部以下である。

【0012】(B) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、(A) 着色剤に対してバインダーとして作用し、かつカラーフィルタを製造する際に、その現像処理工程において用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ現像液に対して可溶性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸等の酸性官能基を有する光重合性不飽和単量体と他の共重合可能な不飽和単量体（以下、「共重合性不飽和単量体」という。）との共重合体を挙げることができる。

【0013】カルボキシル基を有する光重合性不飽和単量体（以下、「カルボキシル基含有不飽和単量体」という。）としては、例えば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、けい皮酸等の不飽和モノ

カルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物類；3価以上の不飽和多価カルボン酸またはその無水物類；こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕等の2価以上の多価カルボン酸のモノ〔（メタ）アクリロイロキシアルキル〕エステル類； ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等の両末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート類等を挙げることができる。

【0014】これらのカルボキシル基含有不飽和単量体のうち、特に、（メタ）アクリル酸、こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕等が好ましい。前記カルボキシル基含有不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0015】また、フェノール性水酸基を有する光重合性不飽和単量体としては、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、*m*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、*N*-*o*-ヒドロキシフェニルマレイミド、*N*-*m*-ヒドロキシフェニルマレイミド、*N*-*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド等を挙げることができる。これらのフェノール性水酸基を有する光重合性不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、スルホン酸基を有する光重合性不飽和単量体としては、例えば、イソプレンスルホン酸、*p*-スチレンスルホン酸等を挙げることができる。これらのスルホン酸基を有する光重合性不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0016】次に、共重合性不飽和単量体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-*n*-ブチル（メタ）アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー類（以下、単に「マクロモノマー類」という。）：*N*-フェニルマレイミド、*N*-*o*-ヒドロキシフェニルマレイミド、*N*-*m*-ヒドロキシフェニルマレイミド、*N*-*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド、*N*-*o*-メチルフェニルマレイミド、*N*-*m*-メチルフェニルマレイミド、*N*-*p*-メチルフェニルマレイミド、*N*-*o*-メトキシフェニルマレイミド、*N*-*m*-メトキシフェニルマレイミド、*N*-*p*-メトキシフェニルマレイミド等の*N*-（置換）アリールマレイミドや、*N*-シクロヘキシルマレイミド等の*N*位-置換マレイミド類；

【0017】スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-

メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル化合物；インデン、1-メチルインデン等のインデン類；

【0018】メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングルコール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類；2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-アミノプロピル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノプロピルアクリレート、3-アミノプロピル（メタ）アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エーテル類；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；（メタ）アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、*N*-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類等を挙げることができる。これらの共重合性不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0019】前記共重合性不飽和単量体のうち、マクロ

モノマー類、N位一置換マレイミド類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレートが好ましい。また、マクロモノマー類の中ではポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマーが特に好ましく、N位一置換マレイミド類の中ではN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが特に好ましい。

【0020】本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基含有不飽和単量体と共重性不飽和単量体との共重合体（以下、単に「カルボキシル基含有共重合体」という。）を挙げることができる。カルボキシル基含有共重合体としては、①カルボキシル基含有不飽和単量体と、②ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートおよびグリセロール（メタ）アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種とを含有し、③場合によりスチレン、メチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する単量体混合物の共重合体（以下、「カルボキシル基含有共重合体（I）」という。）が好ましく、特に、①（メタ）アクリル酸を必須成分とし、場合によりこはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕をさらに含有するカルボキシル基含有不飽和単量体成分と、②ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートおよびグリセロール（メタ）アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種とを含有し、③場合によりスチレン、メチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレートおよびフェニル（メタ）アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する単量体混合物の共重合体（以下、「カルボキシル基含有共重合体（I）」という。）が好ましい。

【0021】カルボキシル基含有共重合体（I）の具体例としては、（メタ）アクリル酸／ベンジル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸／ベンジル（メタ）アクリレート／ポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸／N-フェニルマレイミド／ベンジル（メタ）アクリレート／スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸／こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕／N-フェニルマレイミド／スチレン／アリル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕／N-フェニルマレイミド／ベンジル（メタ）

アクリレート／スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸／N-シクロヘキシルマレイミド／ベンジル（メタ）アクリレート／スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸／こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕／N-シクロヘキシルマレイミド／スチレン／アリル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕／N-シクロヘキシルマレイミド／ベンジル（メタ）アクリレート／スチレン共重合体、

【0022】（メタ）アクリル酸／ベンジル（メタ）アクリレート／グリセロールモノ（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕／ベンジル（メタ）アクリレート／グリセロールモノ（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ベンジル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／フェニル（メタ）アクリレート共重合体（メタ）アクリル酸／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ベンジル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ベンジル（メタ）アクリレート／ポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸／N-フェニルマレイミド／ベンジル（メタ）アクリレート／グリセロールモノ（メタ）アクリレート／スチレン共重合体等を挙げることができる。

【0023】カルボキシル基含有共重合体におけるカルボキシル基含有不飽和単量体の共重合割合は、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。この場合、カルボキシル基含有不飽和単量体の共重合割合が5重量%未満では、得られる感放射線性組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、一方50重量%を超えると、アルカリ現像液に対する溶解性が過大となり、アルカリ現像液により現像する際に、画素の基板からの脱落や画素表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

【0024】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、溶出溶媒：テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは3,000～300,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、溶出溶媒：テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算数平均分子量（以下、「Mn」という。）は、好ましくは3,000～60,

000、さらに好ましくは5,000~25,000である。このような特定のMwあるいはMnを有するアルカリ可溶性樹脂を使用することによって、現像性に優れた感放射線性組成物が得られ、それによりシャープなパターンエッジを有する画素を形成することができる。同時に、現像時に未露光部の基板上および遮光層上に残渣、地汚れ、膜残り等が発生し難くなる。また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のMwとMnの比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~4である。本発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独または2

【0025】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、(A)着色剤100重量部に対して、通常、10~1,000重量部、好ましくは20~500重量部である。この場合、アルカリ可溶性樹脂の使用量が10重量部未満では、例えば、アルカリ現像性が低下したり、未露光部の基板上あるいは遮光層上に地汚れや膜残りが発生するおそれがあり、一方1,000重量部を超えると、相対的に着色剤濃度が低下するため、薄膜として目的とする色濃度を達成することが困難となる場合がある。

【0026】(C) 多官能性単量体

本発明における多官能性単量体は、2個以上の重合性不飽和結合を有する単量体である。多官能性単量体の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコールのポリアクリレートまたはポリメタクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物；ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、スピラン樹脂等のオリゴアクリレートまたはオリゴメタクリレート類；両末端ヒドロキシポリマー、3-ブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソブレン、両末端ヒドロキシポリカプロラクトン等の両末端ヒドロキシル化重合体のジアクリレートまたはジメタクリレート類や、トリス(2-アクリロイロキシエチル)フォスフェート、トリス(2-メタクリロイロキシエチル)フォスフェート等を挙げることができる。

【0027】これらの多官能性単量体のうち、3価以上の多価アルコールのポリアクリレートまたはポリメタクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物が好ましく、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラ

ート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートが好ましく、特に、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが、画素強度が高く、画素表面の平滑性に優れ、かつ未露光部の基板上および遮光層上に地汚れ、膜残り等が発生し難い点で好ましい。これらの多官能性単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0028】本発明における多官能性単量体の使用量は、(B)アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、5~500重量部、好ましくは20~300重量部である。この場合、多官能性単量体の使用量が5重量部未満では、画素の強度や表面平滑性が低下する傾向があり、一方500重量部を超えると、例えば、アルカリ現像性が低下したり、未露光部の基板上あるいは遮光層上に地汚れ、膜残り等が発生しやすくなる傾向がある。

【0029】本発明においては、多官能性単量体の一部を、1個の重合性不飽和結合を有する単官能性単量体で置き換えることもできる。前記単官能性単量体としては、例えば、前記(B)アルカリ可溶性樹脂について例示したカルボキシル基含有不飽和単量体、共重合性不飽和単量体や、N-ビニルサクシニイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルフタルイミド、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾリジン、N-ビニルインドール、N-ビニルインドリン、N-ビニルベンズイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピペリジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルモルホリン、N-ビニルフェノキサジン等のN-ビニル誘導体類；N-(メタ)アクリロイルモルフォリンのほか、市販品として、M-5300、M-5400、M-5600(商品名、東亜合成(株)製)等を挙げることができる。これらの単官能性単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。単官能性単量体の使用割合は、多官能性単量体と単官能性単量体の合計に対して、通常、90重量%以下、好ましくは50重量%以下である。この場合、単官能性単量体の使用割合が90重量%を超えると、画素やブラックマトリックスの強度や表面平滑性が低下する傾向がある。

【0030】(D) 光重合開始剤

本発明における光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の照射(以下、「露光」という。)により、前記(C)多官能性単量体および場合により使用される単官能性単量体の重合を開始する活性種を発生することができる化合物である。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン

系化合物、ビミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 α -ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、ジアゾ系化合物等を挙げることができる。本発明において、光重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、本発明における光重合開始剤としては、アセトフェノン系化合物、ビミダゾール系化合物およびトリアジン系化合物の群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0031】本発明における光重合開始剤の一般的な使用量は、(C)多官能性単量体と単官能性単量体との合計100重量部に対して、通常、0.01~80重量部、好ましくは1~60重量部である。この場合、光重合開始剤の使用量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、画素パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方80重量部を超えると、形成された画素が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0032】本発明における好ましい光重合開始剤のうち、アセトフェノン系化合物の具体例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、1-ヒドロキシシクロヘキシル・フェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等を挙げることができる。

【0033】これらのアセトフェノン系化合物のうち、特に、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1が好ましい。前記アセトフェノン系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0034】本発明において、光重合開始剤としてアセトフェノン系化合物を使用する場合の使用量は、(C)多官能性単量体と単官能性単量体との合計100重量部に対して、通常、0.01~80重量部、好ましくは1~60重量部、さらに好ましくは1~30重量部である。この場合、アセトフェノン系化合物の使用量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方80重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0035】また、前記ビミダゾール系化合物の具体例としては、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビビミダゾール、2,2'-ビス(2-プロモフェニル)-4,4',5,5'-

テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビビミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリプロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾールであり、より好ましい化合物は、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾールであり、特に好ましい化合物は、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビビミダゾールである。

【0036】これらのビミダゾール系化合物は、溶剤に対する溶解性に優れ、未溶解物、析出物等の異物を生じることがなく、しかも感度が高く、少ないエネルギー量の露光により硬化反応を十分進行させるとともに、コントラストが高く、未露光部で硬化反応が生じることがないため、露光後の塗膜は、現像液に対して不溶性の硬化部分と、現像液に対して高い溶解性を有する未硬化部分とに明確に区分され、それにより、アンダーカットのない画素パターンが所定の配列に従って配置された高精細なカラーフィルタを形成することができる。前記ビミダゾール系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0037】本発明において、光重合開始剤としてビミダゾール系化合物を使用する場合の使用量は、(C)多官能性単量体と単官能性単量体との合計100重量部に対して、通常、0.01~40重量部、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部である。この場合、ビミダゾール系化合物の使用量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方40重量部を超えると、現像する際に、形成された着色層の基板からの脱落や画素表面の膜あれを来しやすくなる傾向がある。

【0038】一水素供与体-

本発明においては、光重合開始剤としてビミダゾール系化合物を用いる場合、下記する水素供与体を併用することが、感度をさらに改良することができる点で好ましい。ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味する。

【0039】本発明における水素供与体としては、下記で定義するメルカプタン系化合物、アミン系化合物等が好ましい。前記メルカプタン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結合したメルカプト基を1個以上、好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個有する化合物（以下、「メルカプタン系水素供与体」という。）からなる。前記アミン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結合したアミノ基を1個以上、好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個有する化合物（以下、「アミン系水素供与体」という。）からなる。なお、これらの水素供与体は、メルカプト基とアミノ基とを同時に有することもできる。

【0040】以下、これらの水素供与体について、より具体的に説明する。メルカプタン系水素供与体は、ベンゼン環あるいは複素環をそれぞれ1個以上有することができ、またベンゼン環と複素環との両者を有することができ、これらの環を2個以上有する場合、縮合環を形成しても形成しなくてもよい。また、メルカプタン系水素供与体は、メルカプト基を2個以上有する場合、少なくとも1個の遊離メルカプト基が残存する限りでは、残りのメルカプト基の1個以上がアルキル、アラルキルまたはアリール基で置換されていてもよく、さらには少なくとも1個の遊離メルカプト基が残存する限りでは、2個の硫黄原子がアルキレン基等の2価の有機基を介して結合した構造単位、あるいは2個の硫黄原子がジスルフィドの形で結合した構造単位を有することができる。さらに、メルカプタン系水素供与体は、メルカプト基以外の箇所、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、置換フェノキシカルボニル基、ニトリル基等によって置換されていてもよい。

【0041】このようなメルカプタン系水素供与体の具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-メルカプト-2, 5-ジメチルアミノピリジン等を挙げることができる。これらのメルカプタン系水素供与体のうち、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾールが好ましく、特に2-メルカプトベンゾチアゾールが好ましい。

【0042】また、アミン系水素供与体は、ベンゼン環あるいは複素環をそれぞれ1個以上有することができ、またベンゼン環と複素環との両者を有することができ、

これらの環を2個以上有する場合、縮合環を形成しても形成しなくてもよい。また、アミン系水素供与体は、アミノ基の1個以上がアルキル基または置換アルキル基で置換されてもよく、またアミノ基以外の箇所、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、置換フェノキシカルボニル基、ニトリル基等によって置換されていてもよい。

【0043】このようなアミン系水素供与体の具体例としては、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノベンズニトリル等を挙げることができる。これらのアミン系水素供与体のうち、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンが好ましく、特に4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンが好ましい。アミン系水素供与体は、ビミダゾール系化合物以外の光重合開始剤の場合においても、増感剤としての作用を有するものである。

【0044】本発明において、水素供与体は、単独または2種以上を混合して使用することができるが、1種以上のメルカプタン系水素供与体と1種以上のアミン系水素供与体とを組み合わせ使用することが、形成された着色層が現像時に基板から脱落し難く、また着色層の強度および感度も高い点で好ましい。メルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との組み合わせの具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール／4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾチアゾール／4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール／4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール／4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等を挙げることができる。さらに好ましい組み合わせは、2-メルカプトベンゾチアゾール／4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール／4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンであり、特に好ましい組み合わせは、2-メルカプトベンゾチアゾール／4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンである。メルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との組み合わせにおけるメルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との重量比は、通常、1：1～1：4、好ましくは1：1～1：3である。

【0045】本発明において、水素供与体をビミダゾール系化合物と併用する場合の使用量は、(C)多官能性単量体と単官能性単量体との合計100重量部に対して、好ましくは0.01～40重量部、さらに好ましく

は 1~30 重量部、特に好ましくは 1~20 重量部である。この場合、水素供与体の使用量が 0.01 重量部未満であると、感度の改良効果が低下する傾向があり、一方 40 重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0046】また、前記トリアジン系化合物の具体例としては、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(4-エトキシチル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロメチル基を有するトリアジン系化合物を挙げることができる。

【0047】これらのトリアジン系化合物のうち、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等が好ましい。前記トリアジン系化合物は、単独または 2 種以上を混合して使用することができる。

【0048】本発明において、光重合開始剤としてトリアジン系化合物を使用する場合の使用量は、(C) 多官能性単量体と単官能性単量体との合計 100 重量部に対して、好ましくは 0.01~40 重量部、さらに好ましくは 1~30 重量部、特に好ましくは 1~20 重量部である。この場合、トリアジン系化合物の使用量が 0.01 重量部未満であると、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方 40 重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0049】(E) 熱重合開始剤

本発明における (E) 熱重合開始剤は、カラーフィルタ形成時の熱処理によりラジカルを発生する開始剤のことであり、前記 (C) 多官能性開始剤及び場合により使用される単官能性単量体の重合を開始しうる活性種を発生する事のできる化合物である。このような熱重合開始剤としては、アゾ系化合物、有機過酸化物および過酸化水素等を挙げることができる。これらのうち、アゾ系化合物が好適に用いられる。前記、アゾ系化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキセ

ン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド(2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-エチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(ジメチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(ジメチル-2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンテン)等を挙げることができ、これらのうちでも、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が好ましい。

【0050】また、前記有機過酸化物としては、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1,1'-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンを挙げることができ、これらのうちでもラウロイルペルオキシド等が好ましい。

(E) 熱重合開始剤として有機過酸化物または過酸化水素を用いる場合には、これらを還元剤と共に用いてレドックス系開始剤としても良い。

【0051】(E) 熱重合開始剤の使用量は、(C) 多官能性単量体 100 重量部に対して 0.1~20 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部である。この範囲の使用量で、プラスチック基板が変形、黄変しない低温での熱処理によっても基板との密着性のよいカラーフィルタを与えることができ、しかも液晶表示装置としたときに焼き付きを起こすことがない組成物を与える。

【0052】その他の添加剤

本発明のカラー液晶表示装置用感放射線性組成物は、上記 (A)~(E) 成分を含有するものであるが、必要に応じてその他の添加剤を含有することもできる。このような添加剤としては、例えば、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ポリ(フロロアルキルアクリレート)類等の高分子化合物；ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメト

キシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2，2-チオビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2，6-ジ-*t*-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-（3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤等を挙げることができる。

【0053】溶媒

本発明のカラー液晶表示装置用感放射線性組成物は、前記（A）～（E）成分、および任意に加えられるその他の添加剤を含有するものであるが、好ましくは溶媒を配合して液状組成物として調製される。前記溶媒としては、感放射線性組成物を構成する（A）～（E）成分や添加剤成分を分散または溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。このような溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

【0054】エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステ

ル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*i*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、ギ酸-*n*-ペンチル、酢酸-*i*-ペンチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸-*n*-プロピル、酪酸-*i*-プロピル、酪酸-*n*-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸-*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；*N*-メチルピロリドン、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド等のアミド類等を挙げることができる。

【0055】これらの溶媒のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、ギ酸-*n*-ペンチル、酢酸-*i*-ペンチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸-*i*-プロピル、酪酸-*n*-ブチル、ピルビン酸エチル等が好ましい。前記溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0056】さらに、前記溶媒と共に、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶媒を併用することもできる。前記高沸点溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0057】溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、得られる感放射線性組成物の塗布性、安定性等の観点から、当該組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、好ましくは、5～50重量%、特に好ましくは10～40重量%となる量が望ましい。

【0058】カラーフィルタの形成方法

次に、本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物を用いて、カラーフィルタを形成する方法について説明する。まず、必要に応じて画素を形成する部分を区画するように遮光層を形成した基板の表面上に、例えば赤色の顔料が分散された感放射線性組成物の液状組成物を塗布したのち、プレベークを行って溶剤を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して放射線を露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去し、その後ポストベークすることにより、赤色の画素パターンが所定の配列で配置されたカラーフィルタを形成する。次いで、緑色または青色の顔料が分散された各感放射線性組成物の液状組成物を用い、前記と同様にして、緑色のカラーフィルタおよび青色のカラーフィルタを同一基板上に順次形成することにより、赤色、緑色および青色の三原色の着色層が基板上に配置されたカラーフィルタを得る。ここで、各色のカラーフィルタの形成順は上記に限定されるものではない。

【0059】カラーフィルタを形成する際に使用される基板としては、通常使用されるガラスの他、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルサルホン、ポリエステル等のプラスチック基板を挙げることができる。これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。感放射線性組成物の液状組成物を基板に塗布する際には、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布法を採用することができる。塗布厚さは、溶媒除去後の膜厚として、通常、0.1～10 μ m、好ましくは0.2～5.0 μ m、特に好ましくは0.2～3.0 μ mである。

【0060】前記プレベークの条件は、クリーンオープンを用いる場合、加熱温度が通常60～110℃、好ましくは60～80℃であり、加熱時間が通常2～15分、好ましくは2～10分である。カラーフィルタを形成する際に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用することができるが、波長が190～450nmの範囲にある放射線が好ましい。放射線の照射エネルギー量は、通常1～1000mJ/cm²、好ましくは30～300mJ/cm²である。また、前記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等の水溶液が好ましい。前記アルカリ現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。現像処

理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができ、現像条件は、常温で5～300秒が好ましい。

【0061】前記ポストベークの条件は、加熱温度として通常100～250℃、好ましくは100～230℃の広い範囲の温度を採用できるが、本発明の感放射線性組成物は、とくにプラスチック基板上にカラーフィルタを形成するために用いる場合には、加熱温度を100～150℃、さらには100～120℃の温度領域を採用することができ、これにより基板として用いるプラスチックの変形や黄変を避けることができる。加熱時間は通常20分～1時間、好ましくは30分～1時間である。このようにして形成されたカラーフィルタは、例えば、透過型あるいは反射型のカラー液晶表示装置、カラー撮像素子、カラーセンサー等に極めて有用である。

【0062】以下、実施例を挙げて本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【実施例】実施例1

(A) 着色剤としてC.I.ピグメントレッド177とC.I.ピグメントレッド224との65/35（重量比）混合物100重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/N-フェニルマレイミド/ベンジルメタクリレート/グリセロールモノメタクリレート/スチレン共重合体（共重合重量比=15/25/35/10/15、Mw=30,000、Mn=10,000）70重量部、(C) 多官能性単量体としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80重量部、(D) 光重合開始剤として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）ブタノン-1を50重量部、(E) 熱重合開始剤としてN,N'-アゾイソブチロニトリルを2重量部、および溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1,000重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物（R1）を調製した。

〈カラーフィルタの形成および評価〉液状組成物（R1）を、ポリスチレンスルホン酸基板の表面上に、スピコートを用いて塗布したのち、90℃のクリーンオープン内で10分間プレベークを行って、膜厚1.7 μ mの塗膜を形成した。次いで、この基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に365nm、405nmおよび436nmの各波長を含む紫外線を100mJ/cm²の露光量で露光した。次いで、この基板を23℃の0.04重量%水酸化カリウム水溶液に1分間浸漬して、現像したのち、柔らかいスポンジでガラス基板を擦って、画素パターン以外の着色樹脂層を除去した。次いで、超純水で洗浄し、風乾したのち、150℃のクリーンオープン内で30分間ポストベークを行なって、基板上に赤色のストラ

イブ状カラーフィルタを形成した。得られたストライプ状カラーフィルタを光学顕微鏡を用いて観察したところ、未露光部の基板には現像残さは認められなかった。ついで、得られたストライプ上にカッターで1mm間隔の縦10列、横10行の基盤目状に切り込みを入れて、JIS K5400 8.5に準拠し、テープ剥離試験を行った。その結果、(R1)を用いて得られた画素上の基盤目100個は、まったく剥離しなかった。

【0063】比較例1

(E)熱重合開始剤は加えなかった他は実施例1と同様に実施し、液状組成物(R2)を調整した。

〈カラーフィルターの形成および評価〉液状組成物(R1)の代わりに、液状組成物(R2)を用いた以外は、実施例1と同様にして、基板上に赤色のストライプ状ストライプ状カラーフィルタを形成して、評価を行った。得られたストライプ状カラーフィルタを光学顕微鏡を用いて観察したところ、未露光部の基板には現像残さは認められなかった。しかし実施例1と同様にしてテープ剥離試験を行うと(R2)を用いて得られた画素上の基盤目100個のうち、40個は剥離してしまった。

【0064】実施例2

(A)着色剤としてC.I.ピグメントブルー15:6とC.I.ピグメントバイオレット23との95/5(重量比)混合物55重量部、(B)アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体(共重合重量比=15/15/70、Mw=25,000、Mn=10,000)75重量部、(C)多官能性単量体としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート75重量部、(D)光重合開始剤として2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール6重量部とアミン系水素供与体として4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノ6重量部とメルカプタン系水素供与体として2-メルカプトベンゾチアゾール3重量部、(E)熱重合開始剤としてN,N'-アゾイソブチロニトリルを2重量部、および溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート700重量部とシクロヘキサノン300重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物(B1)を調製し*

*た。

〈カラーフィルターの形成および評価〉液状組成物(R1)の代わりに、液状組成物(B1)を用いた以外は、実施例1と同様にして、基板上に青色のストライプ状カラーフィルタを形成して、評価を行った。得られたストライプ状カラーフィルタを光学顕微鏡を用いて観察したところ、未露光部の基板には現像残さは認められなかった。またテープ剥離試験により、得られた画素の基板との密着性も優れていると判断できた。

【0065】実施例3

(A)着色剤としてC.I.ピグメントグリーン36とC.I.ピグメントイエロー150との65/35(重量比)混合物100重量部、(B)アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体(共重合重量比=15/15/70、Mw=25,000、Mn=10,000)75重量部、(C)多官能性単量体としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート75重量部、(D)光重合開始剤としてトリアジン系化合物(3)10重量部、(E)熱重合開始剤としてN,N'-アゾイソブチロニトリルを2重量部、および溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート700重量部とシクロヘキサノン300重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物(G1)を調製した。

〈カラーフィルターの形成および評価〉液状組成物(R1)の代わりに、液状組成物(G1)を用いた以外は、実施例1と同様にして、基板上に緑色のストライプ状カラーフィルタを形成して、評価を行った。得られたストライプ状カラーフィルタを光学顕微鏡を用いて観察したところ、未露光部の基板には現像残さは認められなかった。またテープ剥離試験により、得られた画素の基板との密着性も優れていると判断できた。

【0066】

【発明の効果】本発明により、プラスチック基板上にカラーフィルタを形成する際、該プラスチック基板が変形、黄変しないような低温処理を採用した場合でも、基板との十分な密着性を有するカラーフィルタを形成できる感放射線性組成物、およびそれから形成されるカラーフィルタを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA14 AB13 AC01 AD01 BC13
BC42 BC53 BC84 CA00 CA18
CA23 CB42 CC11 FA17 FA29
2H048 BA45 BA48 BB42
2H091 FA02Y FB04 GA01 LA30